

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269347

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08G 59/68
C08K 3/00
C08K 3/22
C08K 9/06
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 10-073615

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1998

(72)Inventor : FUJII MASANOBU
TOGAWA MITSUO
SAKAI HIROYUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR AND
SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition with excellent moldability, reliability and flame retardancy, and to obtain a semiconductor device using the above composition.

SOLUTION: This epoxy resin composition essentially comprises (A) an epoxy resin, (B) a hardner, (C) an accelerator, (D) pref. 0.05-5.0 wt.% of a metal oxide selected from zinc oxide, tin oxide, molybdenum oxide and tungsten oxide, (E) pref. 0.5-10 wt.% of magnesium hydroxide coated with a coupling agent, stearic acid or a polyamide, and (F) pref. 80-95 wt.% of an inorganic filler. Using the above composition, semiconductor devices are sealed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

2 biphenyl ep
props

permanent
metal oxide → ↑ moldability
& reliability

* criticality of
metal oxide amount

5 biphenyl

AN 1999:631201 CAPLUS
 DN 131:258677
 ED Entered STN: 06 Oct 1999
 TI Epoxy resin compositions having good flame retardance, moldability, and resistance to heat and moisture and semiconductor devices packaged using the same
 IN Fujii, Masanobu; Togawa, Mitsuo; Sakai, Hiroyuki
 PA Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L063-00
 ICS C08L063-00; C08G059-68; C08K003-00; C08K003-22; C08K009-06; H01L023-29; H01L023-31
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 37, 76

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 11269347	A2	19991005	JP 1998-73615	19980323
JP 1998-73615		19980323		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 11269347	ICM	C08L063-00
	ICS	C08L063-00; C08G059-68; C08K003-00; C08K003-22; C08K009-06; H01L023-29; H01L023-31

AB The epoxy resin compns. contain (a) hardeners, (b) curing accelerators, (c) oxides of Zn, Sn, Mo, or W, (d) Mg(OH)₂ coated with coupling agents, stearic acid, or polyamides, and (e) inorg. fillers. Thus, a composition comprising biphenyl-type epoxy resin (YX 4000H) 100, aralkyl phenolic resin (XL 225) 91, tri-p-tolylphosphine-p-benzoquinone addition product 3.0, Mo oxide 5.0, Mg(OH)₂ (Kisuma 5A) 50, epoxysilane (KBM 403) 10, carnauba wax 1.0, polyethylene wax (PED 191) 2.0, carbon black 3.5, and fused SiO₂ microsphere 1600 parts was transfer-molded at 180° and 70 kg/cm². The spiral flow was 40 in. The test pieces showed Shore D hardness 81 and UL-94 flame retardance (1/16 in.) V-0. A SOP 28 pin was transfer-molded as the above then post-cured at 175° for 5 h. It showed excellent resistance to heat, moisture, and soldering.

biphenyl
epoxy
MoO₃
WO₃ (IT)

ST epoxy resin compn semiconductor device packaging; magnesium hydroxide fireproofing agent epoxy resin; zinc oxide fireproofing agent epoxy resin; molybdenum oxide fireproofing agent epoxy resin; tin oxide fireproofing agent epoxy resin; tungsten oxide fireproofing agent epoxy resin; heat resistance epoxy resin semiconductor packaging; moisture resistance epoxy resin semiconductor packaging

IT Phenolic resins, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (aralkyl; epoxy resin compns. containing metal oxides and magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT Phenolic resins, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (biphenyl-containing; epoxy resin compns. containing metal oxides and magnesium hydroxide for semiconductor device packagings).

IT Epoxy resins, uses
 RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); USES (Uses)
 (biphenylene group-containing; epoxy resin compns. containing metal oxides and magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT Electronic packaging materials

Fireproofing agents
 (epoxy resin compns. containing metal oxides and
 magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT Heat-resistant materials
 Heat-resistant materials
 (fire-resistant; epoxy resin compns.
 containing metal oxides and magnesium hydroxide for semiconductor device
 packagings)

IT Fire-resistant materials
 Fire-resistant materials
 Water-resistant materials
 Water-resistant materials
 (heat-resistant; epoxy resin compns. containing metal
 oxides and magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT Coupling agents
 (magnesium hydroxide treated with; epoxy resin
 compns. containing metal oxides and magnesium hydroxide for semiconductor
 device packagings)

IT Polyamides, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (magnesium hydroxide treated with; epoxy resin
 compns. containing metal oxides and magnesium hydroxide for semiconductor
 device packagings)

IT Heat-resistant materials
 Heat-resistant materials
 (water-resistant; epoxy resin compns. containing metal
 oxides and magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT 15585-29-2, Tri-p-tolylphosphine compound with p-benzoquinone
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (epoxy resin compns. containing metal oxides and
 magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT 169941-31-5P, Milex XL 225-YX 4000H copolymer
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer
 in formulation); PRP (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy resin compns. containing metal oxides and
 magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT 245059-70-5P, MEH 7851-YX 4000H copolymer
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); PRP
 (Properties); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy resin compns. containing metal oxides and
 magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT 89118-70-7, YX 4000H
 RL: DEV (Device component use); POF (Polymer in formulation); PRP
 (Properties); USES (Uses)
 (epoxy resin compns. containing metal oxides and
 magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT 1309-42-8, Kisuma 5A 1313-27-5, Molybdenum oxide, uses 1314-13-2, Zinc
 oxide, uses 1314-35-8, Tungsten oxide, uses 1332-29-2, Tin
 oxide 26834-02-6, Milex XL 225 60676-86-0, Fused silica 193830-69-2,
 MEH 7851
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (epoxy resin compns. containing metal oxides and
 magnesium hydroxide for semiconductor device packagings)

IT 57-11-4, Stearic acid, uses
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (magnesium hydroxide treated with; epoxy resin
 compns. containing metal oxides and magnesium hydroxide for semiconductor
 device packagings)

DERWENT-ACC-NO: 1999-615684

DERWENT-WEEK: 200035

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resin composition for sealing semiconductor devices - contains a curing agent, a metal oxide, magnesium hydroxide and an inorganic filler

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD [HITB]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0073615 (March 23, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 11269347 A</u>	October 5, 1999	N/A	007	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11269347A	N/A	1998JP0073615	March 23, 1998

INT-CL (IPC): C08G059/68, C08K03/00, C08K003/22, C08K009/06, C08L063/00, H01L023/29, H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11269347A

BASIC-ABSTRACT:

An epoxy resin composition for sealing semiconductor devices, comprising (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) a curing promoter, (D) a metal oxide selected from such metal as zinc, tin, molybdenum and tungsten, (E) magnesium hydroxide the surface of which is coated with a coupling agent, stearic acid or a polyamide and (F) inorganic filler as essential ingredients.

USE - The epoxy resin composition is useful for sealing semiconductor devices.

ADVANTAGES - By adding specific metal oxide and surfacetreated magnesium hydroxide as essential ingredients, a molding material having high reliability and good moldability, which does not affect the environment can be produced. The semiconductor devices sealed with the epoxy resin composition of the present invention show high reliability and high flame retardant resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR DEVICE CONTAIN CURE AGENT METAL OXIDE MAGNESIUM HYDROXIDE INORGANIC FILL

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11

CPI-CODES: A05-A01E2; A05-F01E2; A08-D01; A08-R01; A12-E04; A12-E07C; I04-C20A;

EPI-CODES: U11-E02A2;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1509U; 1520U ; 1531U ; 1924U ; 1522U ; 1522U ; 1841U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1263 G1149 G1092 D01 D18 D76 F32 F30 D19 D32 D50 D92 ; G1570*R

G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A ; P0464*R

D01 D22 D42 F47 ; H0022 H0011 ; M9999 M2073 ; S9999 S1456*R

Polymer Index [1.2]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the semiconductor device using a sealing agent and it excellent in fire retardancy, a moldability, and dependability.

[0002]

[Description of the Prior Art] The closure of a semiconductor device has fields, such as productivity and cost, to a resin seal in use. The epoxy resin constituent this resin for the closures excels [constituent] in electrical characteristics, cost, workability, etc. is mainly used. However, since fire retardancy of an epoxy resin is inadequate, it adds a bromination epoxy resin and is raising fire retardancy. Moreover, antimony compounds (an antimony trioxide, antimony pentoxide, etc.) with a bromine system flame retarder and the synergistic effect are used together. In recent years, the demand of use regulation to the bromine system flame retarder generation of dioxin is suspected to be at the time of combustion, and the antimony with which carcinogenic possibility is pointed out is becoming strong from a viewpoint of environmental protection. Various alternative flame retarders have been examined to this demand. For example, various kinds of proposals are already made about applying a red phosphorus system flame retarder to the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures. For example, the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures using the red phosphorus flame retarder characterized by a surface layer being SixOy (JP,7-157542,A), The bisumuth oxide, bismuth hydroxide, the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures using the red phosphorus system flame retarder which comes to cover bismuth nitrate mixture (JP,8-100108,A), The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures using a red phosphorus system flame retarder and an ion scavenger (JP,8-151427,A), The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures using a red phosphorus system flame retarder and a boron system flame retarder (JP,8-151505,A), The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures using the red phosphorus which covered the front face with phenol resin and an aluminum hydroxide (JP,9-165495,A), Although the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures (JP,9-227765,A) which specified an epoxy resin / curing agent equivalent ratio, glass transition temperature, and a coefficient of thermal expansion is proposed using the red phosphorus which covered the front face with phenol resin and an aluminum hydroxide It was not what not necessarily satisfies a severe demand of a semi-conductor application. Only by covering a surface layer with SixOy, the bisumuth oxide, bismuth hydroxide, and bismuth nitrate mixture, even if it does not escape the damp-proof fall by the phosphoric-acid ion eluted from red phosphorus and uses an ion scavenger, it is difficult to acquire sufficient effectiveness.

[0003] Although it is comparatively good also in [the synergistic effect is accepted in fire retardancy, and] dependability to use together red phosphorus and a boron system flame retarder, since zinc is contained in the boron system flame retarder to which hardenability falls, there are problems, like there is possibility of causing an environmental problem. Moisture resistance, elevated-temperature neglect nature, etc. fall like the above, and it is [the red phosphorus independent which covered the front face with an aluminum hydroxide and phenol resin] unsuitable as a semi-conductor application. Moreover,

when metal hydrates, such as an aluminum hydroxide and a magnesium hydroxide, are used independently, in order to demonstrate sufficient fire retardancy, it will have to add so much, and degradation of the hardenability of a resin constituent, reinforcement, etc. will be caused. Moreover, although the epoxy resin constituent (JP,9-100337,A) which the combined effect of a metallic oxide and a metal hydrate is reported from the former (Mitsubishi Cable Industries time signal No. 75, April, Showa 63), and used together the periodic table's specific oxide and specific hydrate of a group is proposed, coexistence of fire retardancy and a moldability is difficult and there is nothing that is equal to a demand of a semi-conductor closure application.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the semiconductor device using the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures and it excellent in the moldability and dependability which do not contain a bromine system flame retarder and antimony, and fire retardancy. A metallic oxide and a metal hydrate are mentioned as an alternate material of a bromine system flame retarder. As a metallic-oxide system flame retarder, ZnO, SnO, MoO₃, Fe₂O₃, CuO, NiO, etc. are known widely. However, when these metallic oxides are used independently, hardenability, a mold-release characteristic, and dependability tend to fall in the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures, and it cannot be said that fire retardancy is also enough. On the other hand, as a metal hydrate system flame retarder, an aluminum hydroxide, hydroxylation MAGUNESHIMU, etc. are known widely. However, in order to use these metal hydrates independently and to satisfy fire retardancy, a lot of addition is required, and hardenability and a mold-release characteristic fall in the epoxy resin for the semi-conductor closures, and reflow crack resistance also falls. Especially, compatibility with the epoxy resin with which a magnesium oxide serves as the base although the effectiveness of flameproofing can acquire the target fire retardancy in comparatively little addition as a metal hydrate compared with other large metal hydrates was low, the poor mold-release characteristic called albinism at the time of shaping occurred, and application to mass production was difficult. That these troubles should be solved, this invention persons set about a specific metallic oxide and the combination of a magnesium hydroxide, as a result of repeating research wholeheartedly. While being able to aim at reduction of an addition according to the synergistic effect, by performing specific surface treatment on the front face of a magnesium hydroxide It resulted in header this invention that the hardenability in the epoxy resin for the semi-conductor closures which had become a problem until now, and a mold-release characteristic improved, and reflow crack resistance, humidity-tolerant reliability, and elevated-temperature neglect dependability could also maintain the level more than present and an EQC.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the semiconductor device using the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures and it which are characterized by blending it as a flame retarder, having used as the indispensable component the magnesium hydroxide which performed a specific metallic oxide and surface treatment in the sealing agent which uses an epoxy resin, a phenol curing agent, and an inorganic filler as a principal component.

[0006]

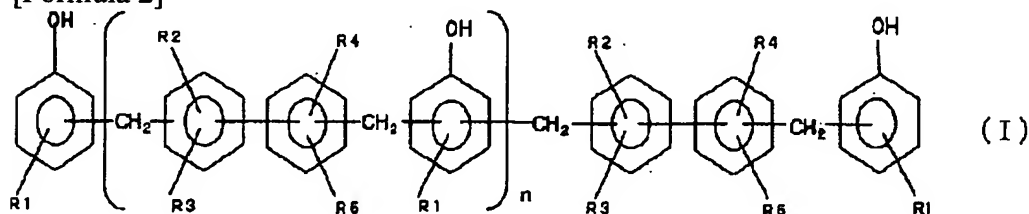
[Embodiment of the Invention] In this invention, as an epoxy resin used If generally used by the epoxy resin molding compound for the electronic-parts closures, there will be especially no limit. What carried out epoxidation of the novolak resin of phenols including a phenol novolak mold epoxy resin and polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, and aldehydes when illustrating them, Diglycidyl ether, such as bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, and an alkylation bisphenol, The glycidyl amine mold epoxy resin obtained by the reaction of polyamine and epichlorohydrin, such as diamino diphenylmethane and isocyanuric acid, the line oxidized and obtained by peroxy acids, such as a peracetic acid, in olefin association -- there are an aliphatic series epoxy resin, an alicycle group epoxy resin, etc., and any number of kinds of these can be suitably used together.

[0007] Especially, when alkylation bisphenol mold diepoxy resin, such as a - screw (2, 3-epoxy propoxy) -3, 3', and 4 and 4 '5, 5'-tetramethyl biphenyl, is used, while an adhesive property and hygroscopicity are good, since this epoxy resin has the especially low viscosity at the time of melting,

they can improve the loadings of a bulking agent sharply. It is desirable for the molding material excellent in reflow-proof RIRAKKU nature and moisture resistance to be obtained by this, and to use it 60% of the weight or more to the use epoxy resin whole quantity. As this reason, at less than 60 % of the weight, the low hygroscopicity of the epoxy resin concerned and the features of a high adhesive property are not demonstrated, but it is because effectiveness is small to solder-proof nature. What is obtained by the epoxy resin concerned carrying out epoxidation of the - screw hydroxy 3, 3', and 4 and 4 '5, 5'-tetramethyl biphenyl using epichlorohydrin is mentioned.

[0008] As a curing agent of the (B) component used in this invention, acid anhydrides, amines, a phenolic compound, etc. can be used and a phenolic compound is suitable especially. As these phenolic compounds, a phenol, cresol, a xlenol, Phenols or alpha-naphthol, such as resorcinol, a catechol, bisphenol A, and Bisphenol F, Naphthols, formaldehyde, such as beta-naphthol and dihydroxy naphthalene, Aldehydes, such as an acetaldehyde, propionaldehyde, a benzaldehyde, and salichlaldehyde, under an acid catalyst Condensation or the resin which is made to carry out copolycondensation and is obtained, there are PORIPA rabbi nil phenol resin, phenol aralkyl resin which has the xylylene radical compounded from phenols and dimethoxy paraxylene, and independent -- or two or more kinds may be used together. The phenol aralkyl resin which has a xylylene radical especially, or a structure expression (1)

[Formula 2]



(R 1 ~ R 5 は水素または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、n は 0 以上の整数を示す。)

When it comes out and the phenol resin shown is used, while an adhesive property and hygroscopicity are good, since this phenol resin has the low viscosity at the time of melting, it can increase the quantity of the loadings of a bulking agent. It is desirable for the molding material excellent in reflow crack resistance and moisture resistance to be obtained by this, and to use it 60% of the weight or more to the use curing agent whole quantity as an addition. As this reason, at less than 60 % of the weight, the low hygroscopicity of the phenol resin concerned and the features of a high adhesive property are not demonstrated, but it is because effectiveness is small to solder-proof nature. Furthermore, the solder-proof nature which was especially excellent in using it combining alkylation biphenol mold diepoxy resin, such as above 4 and a - screw (2, 3-epoxy propoxy) -3, 3', and 4 '5, 5'-tetramethyl biphenyl, is obtained. Moreover, although especially limitation is not carried out, in order to stop each unreacted part few, it is desirable [the equivalent ratio of the epoxy resin of (A), and the curing agent of (B)] to set it as the range of 0.7-1.3.

[0009] Although a general thing can be widely used as a hardening accelerator in order to promote the epoxy resin of the (C) component used in this invention, and the reaction of a curing agent As a hardening accelerator in the case of using a phenolic compound especially as a curing agent For example, the diazabicyclo alkene and its derivative of 1 and 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene-7 grade, Triethylenediamine, benzyl dimethylamine, triethanolamine, The third class amines, such as dimethylamino ethanol and a tris (dimethyl aminomethyl) phenol, 2-methylimidazole, 2-phenylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, Imidazole derivatives, such as 2-heptadecylimidazole, tributyl phosphine, Organic phosphines, such as methyl diphenylphosphine and triphenyl phosphine Triphenyl phosphonium-triphenyl borane, the triphenyl phosphine-HENZO quinone addition product, Tetra-permutation phosphonium tetra-permutation borate, such as a TORIPARA tolyl phosphoretted hydrogen-benzoquinone addition product and tetra-phenyl phosphonium tetraphenyl borate, there are

tetraphenylboron salts, such as 2-ethyl-4-methylimidazole tetraphenyl borate and N-methyl morpholine tetra-phenyl BOREDO, etc., and independent -- or it can be used together and used. Especially, triphenyl phosphine-benzoquinone addition product and TORIPARA tolyl phosphine-HENZO quinone addition product ** is suitable in respect of the balance of a property.

[0010] The synthetic approach of the above-mentioned benzoquinone addition product is shown below by making a TORIPORA tolyl phosphine into an example.

1. Dissolve TORIPARA tolyl phosphine 44.2g in acetone 120g.

2. 17.6g of para benzoquinone is dissolved in acetone 80g.

The solution of 3.1 and 2 is mixed at room temperature -80 degree C.

4. Filter and take out the depositing crystal, dry and obtain the addition product of a TORIPARA tolyl phosphine and a benzoquinone.

Moreover, as a bulking agent, it is required to use an inorganic bulking agent from a viewpoint of hygroscopic reduction and the improvement in on the strength. As an inorganic bulking agent, single crystal fiber, such as fine particles, such as fused silica, a crystal silica, an alumina, zircon, a calcium silicate, a calcium carbonate, silicon carbide, boron nitride, beryllia, and a zirconia, or a bead which conglomerated these, potassium titanate, silicon carbide, silicon nitride, and an alumina, one or more kinds of glass fibers, etc. can be blended. furthermore, zinc borate is mentioned as a minerals bulking agent with fire-resistant effectiveness, and independent in these -- or it can use together. As loadings of a minerals bulking agent, 70 % of the weight or more is desirable from a viewpoint of reduction of hygroscopicity and coefficient of linear expansion, and the improvement in on the strength. In the above-mentioned inorganic bulking agent, the alumina from a viewpoint of high temperature conductivity [fused silica / from a viewpoint of coefficient-of-linear-expansion reduction] is desirable, and a bulking agent configuration has a desirable globular form from the point of the fluidity at the time of shaping, and metal mold wear nature. Coupling agents, such as coloring agents, such as release agents, such as a higher fatty acid, a high-class fatty acid metal salt, an ester system wax, and a polyolefine system wax, and carbon black, an epoxy silane, an amino silane, an ureido silane, vinylsilane, an alkyl silane, organic titanate, and aluminum alcoholate, etc. can be used as other additives. In the above-mentioned coupling agent, the amino silane from a viewpoint of fire retardancy and hardenability is desirable, and gamma-ANIRINO propyltrimethoxysilane, gamma-ANIRINO propyl triethoxysilane, gamma-ANIRINO propylmethyl dimethoxysilane, and gamma-ANIRINO propylmethyl diethoxysilane ** is desirable especially from a viewpoint of an adhesive property with a leadframe, moisture resistance, and a moldability especially.

4
5 [0011] As a metallic oxide, the oxide of zinc, tin, molybdenum, and a tungsten may be used independently, respectively, or some kinds may be used together. Especially molybdenum oxide and a zinc oxide are suitably used from the point of fire retardancy and hardenability. As a content of the metallic oxide in a resin constituent, 0.05 - 5.0% is desirable. If fewer than 0.05%, fire retardancy runs short, and if [than 5.0%] more, it will be easy to come to hardenability out of a problem. 0.1 - 2.0% of especially range is suitable. The magnesium hydroxide which performed surface treatment by stearin acid, a silane coupling agent, etc. as a metal hydrate is used. These can come to hand easily as Kuisma 5A and 5J made from Consonance Chemical industry. 0.5 - 10% of the content of a magnesium hydroxide is desirable. The effectiveness which will be used together if fewer than 0.5% is not accepted, and if [than 10%] more, it will be easy to come to a fluidity out of a problem. 1.0 - 5% of especially range is suitable.

[0012] As other additives, coloring agents (carbon black etc.), a modifier, and ion (silicone, silicone rubber, etc.) trapper (a hydrotalcite, antimony-bismuth, etc.) can be used. As a general approach of producing a molding material using the above raw materials, after mixing the raw-material mixture of predetermined loadings enough by a mixer etc., a molding material can be obtained by kneading and grinding [cool and] with a hot calender roll, an extruder, etc.

[0013] As an approach of closing electronic parts using the epoxy resin constituent obtained by this invention, although the low voltage transfer-molding method is the most common, it is possible also by approaches, such as injection shaping, compression molding, and casting. Since the epoxy resin

constituent manufactured using the above-mentioned means does not contain a bromine system flame retarder and an antimony compound, it is environment-friendly, and it is excellent in a moldability and dependability, and can be used suitable for the closures, such as a transistor, and IC, LSI.

[0014]

[Example] Hereafter, although this invention is explained to a detail based on an example, this invention is not limited to this.

examples 1-5 the examples 1-6 of a comparison -- first, after examples 1 and 2 and the examples 1-5 of a comparison carried out preliminary mixing (dryblend) of each material using various kinds of materials shown in Table 1, with a 2 shaft roll (roll skin temperature of about 80 degrees C), it kneaded for 10 minutes, cooling grinding was carried out, and it manufactured.

[0015]

[Table 1]

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ビスフェニル型エポキシ樹脂	100	100	100	100	100
フェノール・アララルキル樹脂	91	91	91	91	—
ビスフェニル骨格を有する硬化剤 (構造式 I)	—	—	—	—	104
トリバトリツホスフィン・ベンゾキノン付加物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
酸化モリブデン	5.0	10	20	—	—
酸化亜鉛	—	—	—	20	20
水酸化マグネシウム(キスマ5A)	50	50	50	50	50
エポキシシラン	10	10	10	10	10
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリエチレンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1600	1600	1700

[0016]

[Table 2]

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ビスフェニル型エポキシ樹脂	85	100	100	100	100	100
フェノール・アララルキル樹脂	84.5	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1
トリフェニルホスフィン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
エポキシシラン	10	10	10	10	10	10
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリエチレンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
臭素型エポキシ樹脂	15	—	—	—	—	—
三酸化アンチモン	10	—	—	—	—	—
酸化モリブデン	—	20	—	20	—	—
酸化亜鉛	—	—	20	—	20	—
水酸化マグネシウム (表面処理無し)	—	—	—	50	50	150
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1600	1600	1600	1600

[0017] In addition, the ingredient of Table 1 and two publications is as follows.

Biphenyl mold epoxy resin : YX-4000 made from oil-ized shell H phenol aralkyl resin: -- A Mitsui Chemicals XL-225 biphenyl frame Curing agent which it has : Meiwa Chemicals MEH-7851 epoxy silane : The sealing agent of spherical article Micron S-CO ** is used. KBM-403 made from Shin-etsu

silicone polyethylene wax: -- PED[by Hoechst A.G.]-191 bromine mold epoxy resin: -- Sumitomo Chemical ESB-400 magnesium-hydroxide: -- Kuisma 5J fused silica made from consonance chemistry: -- Each trial was performed using the transfer-molding machine on the die temperature of 180 degrees C, compacting pressure 70 kgf/cm², and the conditions for setting-time 90 seconds. Spiral flow was measured by EMMI 1-66. The degree of hardness was measured with the Shore hardness tester at the time of heat. Moreover, using this sealing agent, the semiconductor device was fabricated with the transfer-molding machine on the same conditions, and moisture resistance and solder thermal resistance were evaluated after postcure (175 degrees C / 5h). The semiconductor device used for thermal resistance was SOP-28 pin, was left in PCT (121 degrees C / 2 atmospheric pressure) after pretreatment for +215 degrees C of moisture absorption, and 90 seconds (VPS), and evaluated the existence of an open circuit of wiring on a chip for 85 degrees C / 85RH% 72 hours. The semiconductor device used for elevated-temperature neglect nature is SOP-28 pin, and measured and judged the bonding strength of the gold streak after predetermined time amount neglect at 175 degrees C. The semiconductor device used for solder thermal resistance is a plastic molded type semiconductor device (dimension of 20x14x2.0mm) of QFP80 pin, and a leadframe has the chip size of 8x10mm by 42 alloy material (with no processing). Thus, about the obtained plastic molded type semiconductor device, it measured by the approach of showing solder thermal resistance below. After 125 degrees C / 24h baking, after predetermined carried out time amount moisture absorption by RH 85 degrees C / 85%, it asked for the crack incidence rate of the plastic molded type semiconductor device when performing processing of 240 degree-C/10sec. The above-mentioned test result is collectively shown in Table 3.

[0018]

[Table 3]

表 3

項 目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
スパイラルフロー	inch	40	37	35	31	40
熱時硬度	—	81	80	80	80	78
白化現象	—	発生無し	発生無し	発生無し	発生無し	発生無し
耐湿性 *1	hr	1450	1500	1450	1400	1650
半田耐熱性 *2	hr	120	120	120	120	168
高温放置性 *3	hr	6500	3650	3300	3050	4550
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
環境問題対応	—	OK	OK	OK	OK	OK

項 目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
スパイラルフロー	inch	36	40	35	37	36	25
熱時硬度	—	81	65	69	58	55	67
白化現象	—	発生無し	発生無し	発生無し	発生	発生	発生
耐湿性 *1	hr	910	1250	1100	1060	1050	1360
半田耐熱性 *2	hr	120	120	120	120	120	48
高温放置性 *3	hr	1060	2100	2450	2550	2300	4650
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
環境問題対応	—	NG	OK	OK	OK	OK	OK

* 1 耐湿性：断線不良率が50%に達するまでの時間。

* 2 半田耐熱性：外観クラックが発生するまでの吸湿時間。

* 3 高温放置性：断線不良率が50%に達するまでの時間。

[0019]

[Effect of the Invention] In the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures which uses an epoxy resin, a curing agent, and an inorganic filler as a principal component, by blending the magnesium hydroxide which performed a specific metallic oxide and surface treatment as an

indispensable component as a flame retarder, it excels in a moldability and dependability and the effect to an environment can obtain a very small molding material. Moreover, the semiconductor device excellent in dependability and fire retardancy can be obtained by closing a semiconductor device using this molding material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures characterized by becoming considering the magnesium hydroxide and (F) inorganic filler which were covered with a coupling agent, stearin acid, or a polyamide in the metallic-oxide (E) front face chosen from epoxy resin (B) curing agent (C) hardening-accelerator (D) zinc, tin, molybdenum, or a tungsten as an indispensable component.

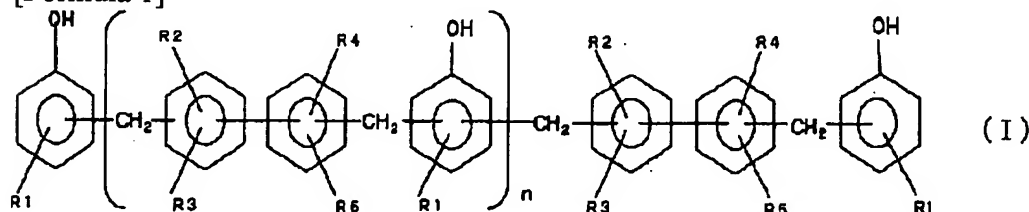
[Claim 2] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 whose content of 0.05 - 5.0 % of the weight and a magnesium hydroxide the content of 80 - 95% of the weight of the whole constituent and a metallic oxide is 0.5 - 10 % of the weight for the content of an inorganic filler.

[Claim 3] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures according to claim 1 or 2 whose epoxy resin is a biphenyl mold epoxy compound.

[Claim 4] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures given in claim 1 thru/or any of 3 they are. [whose curing agent is phenol aralkyl resin which has a xylylene radical]

[Claim 5] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures given in claim 1 thru/or any of 3 they are. [which is phenol resin in which a curing agent is shown with a structure expression 1]

[Formula 1]



(R 1 ~ R 5 は水素または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、 n は 0 以上の整数を示す。)

[Claim 6] The epoxy resin constituent for the semi-conductor closures given in claim 1 thru/or any of 5 they are. [whose hardening accelerator is the addition product of a TORIPARA tolyl phosphine and a benzoquinone]

[Claim 7] The plastic molded type semiconductor device characterized by coming to close a semiconductor device using the epoxy resin constituent for the semi-conductor closures given in any according to claim 1 to 6 they are.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269347

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	B C
C 0 8 G 59/68		C 0 8 G 59/68	
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/22		3/22	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-73615

(22)出願日 平成10年(1998)3月23日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 藤井 昌信

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72)発明者 戸川 光生

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72)発明者 酒井 裕行

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成
工業株式会社下館工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

(57)【要約】

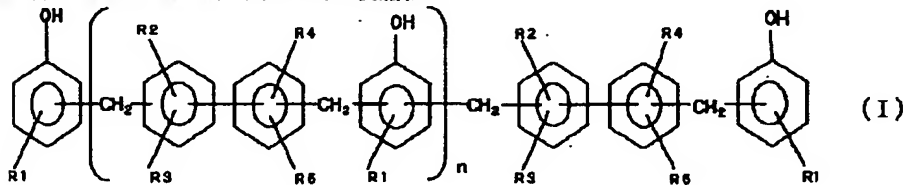
【課題】成形性、信頼性、難燃性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置を提供すること。

【解決手段】(A)エポキシ樹脂(B)硬化剤(C)硬化促進剤(D)亜鉛、錫、モリブデン又はタングステンから選ばれた金属酸化物(E)表面をカップリング剤、またはステアリン酸、またはポリアミドで被覆された水酸化マグネシウム及び(F)無機充填材を必須成分としてなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂 (B) 硬化剤 (C) 硬化促進剤 (D) 亜鉛、錫、モリブデン又はタングステンから選ばれた金属酸化物 (E) 表面をカップリング剤、またはステアリン酸、またはポリアミドで被覆された水酸化マグネシウムおよび (F) 無機充填材を必須成分としてなることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 無機充填材の含有量が組成物全体の80～95重量%、金属酸化物の含有量が0.05～5.0重量%、水酸化マグネシウムの含有量が0.5～10重量%である請求項1記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。



(R1～R5は水素または炭素数1～8のアルキル基であり、nは0以上の整数を示す。)

【請求項6】 硬化促進剤がトリバタトリルホスフィンとベンゾキノンの付加物である請求項1乃至5のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6記載のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて、半導体素子を封止してなることを特徴とする樹脂封止型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性、成形性、信頼性に優れた封止材及びそれを用いた半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の封止は、生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となっている。この封止用樹脂は、電気的特性、コスト、作業性等に優れたエポキシ樹脂組成物が主に用いられている。しかし、エポキシ樹脂は、難燃性が不充分なので臭素化エポキシ樹脂を添加して難燃性を向上させている。また、臭素系難燃剤と相乗効果のあるアンチモン化合物（三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等）を併用している。近年、環境保護の観点から、燃焼時にダイオキシンの生成が疑われる臭素系難燃剤、及び発癌性の可能性が指摘されているアンチモンに対する使用規制の要求が強まりつつある。この要求に対し、種々の代替難燃剤が検討されてきた。例えば、赤燐系難燃剤を半導体封止用エポキシ樹脂組成物に適用することについて、既に各種の提案がなされている。例えば表面層が $\text{Si} \times \text{O}_y$ であることを特徴とする赤燐難燃剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平7-157542号公報）、酸化ビスマス、水酸化ビス

* 成物。

【請求項3】 エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ化合物である請求項1または2記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 硬化剤がキシリレン基を有するフェノール・アラルキル樹脂である請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 硬化剤が構造式1で示されるフェノール樹脂である請求項1ないし3のいずれかに記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【化1】

※マス、硝酸ビスマス混合物を被覆してなる赤燐系難燃剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平8-100108号公報）、赤燐系難燃剤、イオン捕捉剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平8-151427号公報）、赤燐系難燃剤、ホウ素系難燃剤を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平8-151505号公報）、表面をフェノール樹脂と水酸化アルミニウムで被覆した赤燐を用いた半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平9-165495号公報）、表面をフェノール樹脂と水酸化アルミニウムで被覆した赤燐を用い、かつエポキシ樹脂/硬化剤当量比、ガラス転移温度、熱膨張係数を規定した半導体封止用エポキシ樹脂組成物（特開平9-227765号公報）等が提案されているが、半導体用途の厳しい要求を必ずしも満足するものではなかった。表面層を $\text{Si} \times \text{O}_y$ や酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス混合物で被覆するだけでは赤燐から溶出するリン酸イオンによる耐湿性の低下を免れないし、イオン捕捉剤を用いても十分な効果を得ることは困難である。

【0003】赤燐とホウ素系難燃剤を併用することは、難燃性に相乗効果が認められ、かつ信頼性的にも比較的良好ではあるが、硬化性が低下する、ホウ素系難燃剤に亜鉛が含まれるため環境問題を引き起こす可能性がある等の問題がある。表面を水酸化アルミニウムとフェノール樹脂で被覆した赤燐単独では、上記と同様に耐湿性、高温放置性等が低下し、半導体用途としては不相当である。また、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水和物を単独で用いた場合、十分な難燃性を発揮させるためには多量に添加せねばならず、樹脂組成物の

硬化性、強度等の劣化を招いてしまう。また、金属酸化物と金属水和物の併用効果は、従来から報告されており（三菱電線工業時報 第75号、昭和63年4月）周期律表の特定の族の酸化物と水和物を併用したエポキシ樹脂組成物（特開平9-100337号公報）が提案されているが、難燃性と成形性の両立が困難で、半導体封止用途の要求にたえるものはない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、臭素系難燃剤、アンチモンを含有しない、成形性、信頼性、難燃性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置を提供することを目的とする。臭素系難燃剤の代替材としては、金属酸化物及び金属水和物が挙げられる。金属酸化物系難燃剤としては、 ZnO 、 SnO 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 CUO 、 NiO 等が広く知られている。しかし、これらの金属酸化物を単独で用いた場合、半導体封止用エポキシ樹脂組成物においては硬化性、離型性、信頼性が低下しがちであるし、かつ難燃性も充分とは言えない。一方、金属水和物系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が広く知られている。しかし、これらの金属水和物を単独で用いて難燃性を満足させるには、多量の添加が必要であり、半導体封止用エポキシ樹脂においては硬化性、離型性が低下し、かつ耐リフロークラック性も低下する。特に、酸化マグネシウムは金属水和物としては、難燃化の効果が大きく他の金属水和物と比べて、比較的少量の添加で目標とする難燃性を得ることができるが、ベースとなるエポキシ樹脂との親和性が低く、成形時に白化現象と言われる離型性不良が発生し、量産への適用が困難であった。これらの問題点を解決すべく本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の金属酸化物と水酸化マグネシウムの組み合わせにおいては、その相乗効果によって添加量の低減が図れると共に、水酸化マグネシウムの表面に特定の表面処理を行うことで、これまで問題となっていた半導体封止用エポキシ樹脂における硬化性、離型性が向上し、かつ耐リフロークラック性、耐湿信頼性、高温放置信頼性も現行と同等以上の水準を維持できることを見出し本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、エポキシ樹脂、フェノール硬化剤及び無機充填材を主成分とする封止材において、難燃剤として特定の金属酸化物と表面処理を行った水酸化マグネシウムを必須成分として、配合したことを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置に関する。

【0006】

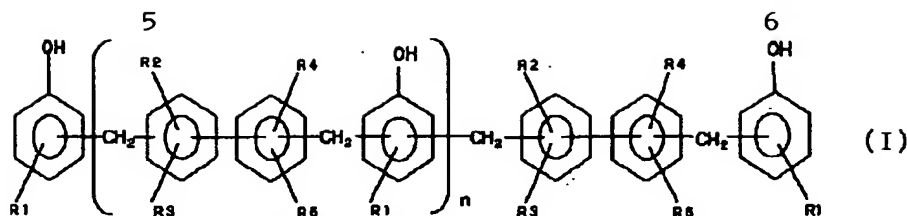
【発明の実施の形態】本発明において、用いられるエポ

キシ樹脂としては、電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料で一般に使用されているものであれば特に制限はなく、それらを例示すればフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換ビスフェノール等のジグリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエポクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、及び脂環族エポキシ樹脂等があり、これらを適宜何種類でも併用することができる。

【0007】中でも、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-тетрамチルビフェニル等のアルキル置換ビスフェノール型ジエポキシ樹脂を用いた場合、接着性、吸湿性が良好であると同時に該エポキシ樹脂は、溶融時の粘度が特に低いため、充填剤の配合量を大幅に向上できる。これにより、耐リフロークラック性及び耐湿性に優れた成形材料が得られ、使用エポキシ樹脂全量に対し60重量%以上使用することが好ましい。この理由としては、60重量%未満では当該エポキシ樹脂の低吸湿性、高接着性の特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小さいためである。当該エポキシ樹脂は、4, 4'-ビスヒドロキシ3, 3', 5, 5'-тетрамチルビフェニルをエポクロロヒドリンを用いて、エポキシ化して得られるものなどが挙げられる。

【0008】本発明において用いられる(B)成分の硬化剤としては、酸無水物類、アミン類、フェノール化合物等が使用でき、中でもフェノール化合物が好適である。これらフェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、等のフェノール類または α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合または共縮合させて得られる樹脂、ポリパラビニルフェノール樹脂、フェノール類とジメトキシパラキシレンから合成されるキシリレン基を有するフェノール・アラルキル樹脂等があり、単独または2種類以上併用してもよい。中でも、キシリレン基を有するフェノール・アラルキル樹脂あるいは、構造式(1)

【化2】



(R1～R5は水素または炭素数1～8のアルキル基であり、nは0以上の整数を示す。)

で示されるフェノール樹脂を用いた場合、接着性、吸湿性が良好であると同時に該フェノール樹脂は熔融時の粘度が低いため、充填剤の配合量を増量できる。これにより、耐リフロクラック性及び耐湿性に優れた成形材料が得られ、添加量としては、使用硬化剤全量に対し60重量%以上使用することが好ましい。この理由としては、60重量%未満では当該フェノール樹脂の低吸湿性、高接着性の特長が発揮されず、耐はんだ性に対して効果が小さいためである。さらには、前出の4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル等のアルキル置換ビフェノール型ジエポキシ樹脂と組み合わせて使用することで、特に優れた耐はんだ性が得られる。また、(A)のエポキシ樹脂と(B)の硬化剤の当量比は、特に限定はされないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために、0.7～1.3の範囲に設定することが好ましい。

【0009】本発明において用いられる(C)成分のエポキシ樹脂と硬化剤の反応を促進するために硬化促進剤としては、一般的なものを広く使用できるが、特に硬化剤としてフェノール化合物を使用する場合の硬化促進剤としては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のジアザビシクロアルケン及びその誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、トリフェニルホスホニウム・トリフェニルボラン、トリフェニルホスフィン-ベンゾキノン付加物、トリバタリルホスフィン-ベンゾキノン付加物、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等があり、単独または併用して使用することができる。中でも、特性のバランスの点でトリフェニルホスフィン-ベンゾキノン付加物、トリバタリルホスフィン-ベンゾキノン付加物、が好適である。

10*【0010】上記ベンゾキノン付加物の合成方法を、トリバタリルホスフィンを例として以下に示す。

1. トリバタリルホスフィン44.2gをアセトン120gに溶解する。
2. p-ベンゾキノン17.6gをアセトン80gに溶解する。
3. 1と2の溶液を室温～80℃で混合する。
4. 析出した結晶をろ過して取り出し乾燥して、トリバタリルホスフィンとベンゾキノンの付加物を得る。

また、充填剤としては、吸湿性低減及び強度向上の観点から無機充填剤を用いることが必要である。無機充填剤としては、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等の単結晶繊維、ガラス繊維等を1種類以上配合することができる。さらに、難燃効果のある無機質充填剤として硼酸亜鉛が挙げられ、これらを単独または併用することができる。無機質充填剤の配合量としては、吸湿性、線膨張係数の低減及び強度向上の観点から70重量%以上が好ましい。上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充填剤形状は成形時の流動性及び金型磨耗性の点から球形が好ましい。その他の添加剤として高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、ポリオレフィン系ワックス等の離型剤、カーボンブラック等の着色剤、エポキシシラン、アミノシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン、アルキルシラン、有機チタネート、アルミニウムアルコレート等のカップリング剤等を用いることができる。上記のカップリング剤の中で、難燃性、硬化性の観点からはアミノシランが好ましく、中でもγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、がリードフレームとの接着性、耐湿性、成形性の観点から特に好ましい。

【0011】金属酸化物としては、亜鉛、錫、モリブデン、タングステンの酸化物をそれぞれ単独で用いても良いし、あるいは数種類を併用してもよい。特に酸化モリブデン、酸化亜鉛が難燃性、硬化性の点から好適に用い

られる。樹脂組成物中の金属酸化物の含有量としては、0.05～5.0%が好ましい。0.05%よりも少なければ難燃性が不足するし、5.0%よりも多ければ硬化性に問題が出易い。0.1～2.0%の範囲が特に好適である。金属水和物としては、ステアリン酸、シランカップリング剤等による表面処理を行った水酸化マグネシウムを用いる。これらは例えば、協和化学工業(株)製のキスマ5A、5Jとして容易に入手できる。水酸化マグネシウムの含有量は、0.5～10%が好ましい。0.5%よりも少ないと併用する効果が認められないし、10%よりも多いと流動性に問題が出やすい。1.0～5%の範囲が特に好適である。

【0012】その他の添加物として、着色剤(カーボンブラック等)、改質剤(シリコン、シリコンゴム等)、イオントラッパー(ハイドロタルサイト、アンチモン-ビスマス等)を用いることができる。以上のような原材料を用いて成形材料を作製する一般的な方法としては、所定の配合量の原材料混合物をミキサー等によって充分混合した後、熱ロール、押出機等によって混練し、冷却、粉碎することによって成形材料を得ることが*20

*できる。

【0013】本発明で得られるエポキシ樹脂組成物を用いて電子部品を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形、圧縮成形、注型等の方法によっても可能である。上記した手段を用いて製造したエポキシ樹脂組成物は、臭素系難燃剤、アンチモン化合物を含有しないため環境に優しく、かつ成形性、信頼性に優れており、トランジスタ、IC、LSI等の封止に好適に用いることができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～5 比較例1～6

まず、表1に示す各種の素材を用い、実施例1、2及び比較例1～5は、各素材を予備混合(ドライブレンド)した後、二軸ロール(ロール表面温度約80℃)で10分間混練し、冷却粉碎して製造した。

【0015】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ビフェニル型エポキシ樹脂	100	100	100	100	100
フェノール・アラルキル樹脂	91	91	91	91	—
ビフェニル骨格を有する硬化剤(構造式1)	—	—	—	—	104
トリバトリツホスフィンベンゾキノン付加物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
融化モリブデン	5.0	10	20	—	—
融化亜鉛	—	—	—	20	20
水酸化マグネシウム(キスマ5A)	50	50	50	50	50
エポキシシラン	10	10	10	10	10
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリエチレンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1600	1600	1700

【0016】

※ ※【表2】

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ビフェニル型エポキシ樹脂	85	100	100	100	100	100
フェノール・アラルキル樹脂	84.5	91.1	91.1	91.1	91.1	91.1
トリフェニルホスフィン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
エポキシシラン	10	10	10	10	10	10
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリエチレンワックス	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
臭素型エポキシ樹脂	15	—	—	—	—	—
三酸化アンチモン	10	—	—	—	—	—
酸化モリブデン	—	20	—	20	—	—
酸化亜鉛	—	—	20	—	20	—
水酸化マグネシウム (表面処理無し)	—	—	—	50	50	150
溶融シリカ(球状品)	1600	1600	1600	1600	1600	1600

【0017】なお、表1、2記載の材料は次の通りである。

ビフェニル型エポキシ樹脂：油化シェル製YX-4000H

フェノール・アラルキル樹脂：三井化学製XL-225

ビフェニル骨格を有する硬化剤：明和化成製MEH-7851

エポキシシラン：信越シリコン製KBM-403

ポリエチレンワックス：ヘキスト社製PED-191

臭素型エポキシ樹脂：住友化学製ESB-400

水酸化マグネシウム：協和化学製キスマ5J

溶融シリカ：球状品マイクロンS-CO

この封止材を用い、トランスファー成形機を用い、金型温度180℃、成形圧力70kgf/cm²、硬化時間 30 90秒の条件で各試験を行った。スパイラルフローは、EMMI1-66により測定した。熱時硬度はショア硬度計にて測定した。また、この封止材を用いて、半導体素子をトランスファー成形機で同様の条件で成形し、ポストキュア(175℃/5h)後、耐湿性と半田耐熱性*

20 *を評価した。耐熱性に用いた半導体装置は、SOP-28ピンであり、85℃/85RH%72時間、吸湿+215℃/90秒(VPS)の前処理後、PCT(121℃/2気圧)に放置して、チップ上配線の断線の有無を評価した。高温放置性に用いた半導体装置は、SOP-28ピンであり、175℃にて所定の時間放置後の金線の接合強度を測定し判定した。半田耐熱性に用いた半導体装置は、QFP80ピンの樹脂封止型半導体装置(外形寸法20×14×2.0mm)であり、リードフレームは42アロイ材(加工なし)で8×10mmのチップサイズを有するものである。このようにして得られた樹脂封止型半導体装置について、半田耐熱性を以下に示す方法で測定した。125℃/24hベーキング後、85℃/85%RHで所定の時間吸湿した後、240℃/10secの処理を行った時の樹脂封止型半導体装置のクラック発生率を求めた。上記の試験結果をまとめて表3に示す。

【0018】

【表3】

表 3

項 目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
スパイラルフロー	inch	40	37	35	31	40
熱時硬度	—	81	80	80	80	78
白化現象	—	発生無し	発生無し	発生無し	発生無し	発生無し
耐湿性 *1	hr	1450	1500	1450	1400	1650
半田耐熱性 *2	hr	120	120	120	120	168
高温放置性 *3	hr	6500	3850	3300	3050	4550
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
環境問題対応	—	OK	OK	OK	OK	OK

項 目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
スパイラルフロー	inch	36	40	35	37	36	25
熱時硬度	—	81	65	69	58	55	67
白化現象	—	発生無し	発生無し	発生無し	発生	発生	発生
耐湿性 *1	hr	910	1250	1100	1080	1050	1360
半田耐熱性 *2	hr	120	120	120	120	120	48
高温放置性 *3	hr	1060	2100	2450	2550	2300	4850
難燃性 (1/16inch)	UL-94	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0
環境問題対応	—	NG	OK	OK	OK	OK	OK

* 1 耐湿性：断線不良率が50%に達するまでの時間。

* 2 半田耐熱性：外観クラックが発生するまでの吸湿時間。

* 3 高温放置性：断線不良率が50%に達するまでの時間。

【0019】

【発明の効果】エポキシ樹脂、硬化剤及び無機充填材を主成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、難燃剤として特定の金属酸化物と表面処理を行った水酸化マグネシウムを必須成分として配合することによ*

*り、成形性、信頼性に優れ、かつ環境に対する影響が極めて小さい成形材料を得ることができる。また、この成形材料を用いて半導体素子を封止することで、信頼性、難燃性に優れた半導体装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08K 9/06

H01L 23/29

23/31

識別記号

FI

C08K 9/06

H01L 23/30

R